voisine le *P. pustulatus* Edw. et dans les eaux californiennes par le *P. californiensis* E.-L. Bouvier; bien plus, l'étude minutieuse de certaines espèces de crevettes nous a permis d'établir «que les Palémons des eaux douces californiennes sont les mêmes que ceux des affluents américains et africains de l'Atlantique, ou qu'ils représentent ces formes dans les affluents du Pacifique[1]».

Ces faits sont dignes d'attirer l'attention des géologues: ils recevront sans doute, grâce à eux, leur explication définitive.

Nous donnerons à la Calappe fossile de Panama le nom de *Calappa Zurcheri* en l'honneur de M. Zurcher qui nous l'a communiquée. Elle est représentée par un exemplaire unique qui a été gracieusement offert au Muséum. Les dimensions de cet exemplaire sont les suivantes :

Largeur en arrière de la quatrième dent préclypéale. . .	38mm	5
— en arrière de la première dent préclypéale.	37	5
Largeur entre les pointes des grandes dents clypéales. . .	40	0
Longueur suivant une ligne parallèle à l'axe, allant de l'angle externe de l'orbite au bord postérieur.	30	0

Sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes,

par M. Gabriel Bertrand.

On a déjà proposé un assez grand nombre de réactifs généraux des alcaloïdes, c'est-à-dire de corps qui précipitent tous les alcaloïdes de leurs dissolutions. Tous ces réactifs présentent, à côté de quelques avantages particuliers, d'assez graves défauts. Celui dont je viens d'étudier l'emploi me semble, au contraire, à l'abri de presque toutes les critiques : il donne des précipités bien définis, absolument stables, dont l'analyse peut être faite aisément avec exactitude. Au point de vue de certaines déterminations analytiques, il présente même sur le chlorure de platine et le chlorure d'or l'avantage d'avoir un poids moléculaire beaucoup plus élevé (environ 2900). Enfin sa sensibilité est la plus grande de tous et rien n'est plus facile que d'extraire les alcaloïdes des combinaisons insolubles où il les engage.

Ce réactif est l'acide silicotungstique.

$$12\ TuO^3.\ SiO^2.\ 2\ H^2O.$$

On l'obtient aisément en suivant les indications qui ont été données par

[1] E.-L. Bouvier, *Sur les Palémons recueillis dans les eaux douces de la Basse Californie*, par M. Diguet. (*Bull. du Muséum*, n° 4, p. 161; 1895).

M.Wyrouboff [1] dans son important mémoire sur les silicotungstates métalliques. Pour l'usage analytique, on en prépare une solution au titre de 5 p. 100 environ.

Dans les solutions suffisamment concentrées et froides de sels d'alcaloïdes, ce réactif donne des précipités, en général floconneux, quelquefois caillebottés, pulvérulents ou même cristallins, qu'il est facile de recueillir par filtration. Ces précipités sont blancs ou de couleur pâle : jaune, chamois ou saumon. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Desséchés à + 30°, ils retiennent une certaine quantité d'eau d'hydratation, variable suivant l'alcaloïde considéré, et dont une partie au moins se dégage à la température de + 120°. Ce sont des silicotungstates neutres de la formule générale

$$12\ TuO^3.\ Si\,O^2.\ 2\,H\,O^2.\ 4\ \text{alcal.} + n\,H^2\,O\ ^{(2)}.$$

Ils résistent, sans se dissoudre, à l'action des liqueurs acides, même assez concentrées, et laissent par calcination un résidu absolument fixe, formé d'acides silicique et tungstique [3].

Quand on chauffe un précipité de silicotungstate d'alcaloïde au sein du liquide où il a pris naissance, il perd immédiatement une certaine quantité d'eau (une molécule pour les sels analysés). Le nouvel hydrate, qu'on peut aussi obtenir directement par précipitation à chaud, est une poudre très ténue, lente à se déposer et qui présente, avec certains alcaloïdes, l'avantage d'être beaucoup plus visible que l'hydrate précipité à froid [4].

Si l'on prend, par exemple, 5 centimètres cubes d'une solution de sulfate d'aconitine au 1/50.000 et qu'on y ajoute 1 à 2 gouttes de réactif, on n'observe qu'une opalescence très faible ; en chauffant jusqu'à l'ébullition, le liquide devient limpide et, par refroidissement, laisse apparaître un précipité pulvérulent, excessivement fin, qu'on pourrait encore distinguer au trouble du liquide, s'il n'y avait que 1/70.000 à 1/80.000 de la base organique en dissolution.

Avec la vératrine, la différence est plus accentuée: tandis que la solution au 1/10.000 ne donne presque plus rien à froid, celle au 1/130.000 fournit encore un trouble appréciable après chauffage et refroidissement.

(1) *Bull. Soc. Minéralogie*, t. XXIV, 1896.

(2) Ce résultat confirme l'opinion de M.Wyrouboff sur la basicité de l'acide silicotungstique : cet acide renferme quatre atomes d'hydrogène basiques et non huit, comme le supposait Marignac.

(3) Pour les analyses et d'autres détails, voir le *Bull. Soc. Chimie* (1899).

(4) Cet hydrate passe facilement à travers le papier à filtrer. En ajoutant une trace d'albumine au liquide refroidi, on détermine la formation d'un coagulum qui englobe le silicotungstate et permet de le recueillir sur un filtre. L'emploi de cet artifice rend possible la séparation de très petites quantités d'alcaloïdes dissoutes dans un liquide.

J'ai déterminé la limite de sensibilité de la réaction pour les principaux alcaloïdes végétaux en opérant sur 5 centimètres cubes de solution additionnée dans un tube à essais de 1 à 2 gouttes de réactif et autant d'acide chlorhydrique au dixième. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, où les alcaloïdes sont divisés en deux groupes : le premier, renfermant les alcaloïdes dont les deux hydrates sont également perceptibles : le second, ceux dont le silicotungstate devient beaucoup plus visible par chauffage à l'ébullition et refroidissement.

PREMIER GROUPE.		DEUXIÈME GROUPE.	
Conicine	1/8.000	Aconitine	1/80.000
Morphine.	1/16.000	Vératrine.	1/130.000
Théobromine	1/18.000	Brucine	1/150.000
Nicotine	1/20.000	Strychnine	1/200.000
Narcéine	1/30.000	Narcotine.	
Codeine	1/40.000	Quinine	1/500.000
Atropine	1/50.000	Quinidine	
Caféine		Cinchonine	
Cocaine	1/200.000	Cinchonidine	

Malgré leur stabilité, les silicotungstates d'alcaloïdes sont attaqués par certains réactifs, notamment les réactifs oxydants. Ceci permet, dans certains cas, d'utiliser directement le précipité fourni par l'acide silicotungstique pour effectuer la réaction colorée caractéristique de l'alcaloïde : par exemple, celle de la strychnine avec le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, de la morphine avec le réactif de Fröhde, etc.

Mais un des principaux avantages qui résultent de l'emploi de l'acide silicotungstique est la facilité avec laquelle on peut régénérer les alcaloïdes des précipités obtenus. Ces précipités sont, en effet, décomposés instantanément à froid par les alcalis étendus, même par l'ammoniaque : le silicium et le tungstène passent en solution et l'alcaloïde est mis en liberté. On n'a plus qu'à séparer celui-ci, soit par filtration, s'il est insoluble, soit par agitation du liquide avec un dissolvant approprié (éther, chloroforme, etc.) s'il est resté dissous.

Sur la production synthétique d'albumine soluble par le Bacille virgule de Massaouah,

par M. Gabriel Bertrand.

Quand on soumet la molécule très complexe des matières albuminoïdes à des dédoublements successifs, — à l'aide de certains réactifs ou même de diastases très énergiques, — on arrive à des corps dont la parenté avec les